TiO_2对Na_2CO_3/Al_2O_3吸收剂流化床反应特性的影响

董伟，陈晓平，吴烨，梁财，刘道银

（能源热转换及其过程测控教育部重点实验室（东南大学），能源与环境学院，南京 210096）

摘　要：碱金属基吸收剂干法脱除燃煤烟气CO_2技术日益受到学术界的关注，其中钠基吸收剂廉价易得，经济性好，但碳酸化反应活性低。本文将Na_2CO_3负载于活性氧化铝并掺杂TiO_2改性，利用CO_2吸收/解吸流化床试验装置、XRD、SEM和氮吸附仪研究钠基二氧化碳吸收剂的流化床反应特性。结果表明：TiO_2对Na_2CO_3/Al_2O_3在流化床中的碳酸化反应特性提升明显，反应时间缩短、反应速度提高、CO_2吸收量增加；碳酸化反应产物为$NaHCO_3$和$Na_5H_3(CO_3)_4$；TiO_2对再生反应影响甚微；且TiO_2在反应前后性状稳定，无副产物生成。尽管如此，TiO_2的掺杂量应控制在一定的范围内以避免吸收剂微观结构恶化而阻碍反应。

关键词 CO_2捕获；固体吸收剂；Na_2CO_3/Al_2O_3；TiO_2

中图分类号：TK 09　　　　　　　　　　　　文献标志码：A

Effect of TiO_2 on the Carbonation/Regeneration Characteristics of Na_2CO_3/Al_2O_3 in a Fluidized-bed Reactor

DONG Wei　CHEN Xiao-Ping　WU Ye　LIANG Cai　LIU Dao-Yin

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control，Ministry of Education，School of Energy and Environment，Southeast University，Nanjing 210096，China)

Abstract: Development of sodium-based solid sorbents for decreasing CO_2 emission from coal-fired power plants is receiving more and more attention. Its carbonation behaviors have been studied recently, and it is understood that its primary downfall is the slow reaction with CO_2 during adsorption process. TiO_2 is examined as a potential dopant for sodium-based solid sorbent based CO_2 capture process in a bubbling fluidized-bed. SEM, XRD and Nitrogen Adsorption characterizations of Na_2CO_3/Al_2O_3 doped with TiO_2 indicate that TiO_2 is stable within the temperature range necessary for such a process. More importantly, TiO_2 has a positive effect on the carbonation of Na_2CO_3 and the reaction rate, as well as the CO_2 uptake, is observed to increase obviously. Carbonate reaction products are $NaHCO_3$ and $Na_5H_3(CO_3)_4$. TiO_2 has little effect on the regeneration of sorbent.Despite this, the loading of TiO_2 should be limited, because too much TiO_2 doped may block the microstructure of sorbent which is unfavourable to carbonate reaction.

Key words: CO_2 capture；solid sorbent；Na_2CO_3/Al_2O_3；TiO_2

0 引言

近十几年来，由于以CO_2为主的温室气体大量排放，全球气候变化及危害已成为全球热点问题之一。IPCC第4次评估报告表明[1]，自1750年以来温室气体的大量排放使地球平均地表气温升高了0.74 ℃。据预测，如不采取积极的温室气体减排措施，到2100年，全球平均气温将升高1.4~5.8 ℃，对全球气候带来灾难性的影响[2]。在我国，火力发电厂是最大最集中的CO_2排放源，因此，对火力发电厂排放的烟气实施有效的CO_2脱除意义重大[3]。

21世纪初，一种利用碱金属基固体吸收剂脱除烟气中CO_2的理念被提出[4]，并逐渐受到了学术界的关注。该方法属于燃烧后CO_2捕集技术，分为碳酸化反应（1）和再生反应（2）两个过程：

$$M_2CO_3\,(s) + CO_2\,(g) + H_2O\,(g) \rightarrow 2MHCO_3\,(s) \quad (1)$$

$$2MHCO_3\,(s) \rightarrow M_2CO_3\,(s) + CO_2\,(g) + H_2O\,(g) \quad (2)$$

（M为Na或K）

美国 Research Triangle Institute、Church and Dwight公司以及Louisiana State University在美国能源部的资助下，率先对钠基吸收剂干法脱除CO_2技术展开了研究[4-5]，发现活性成分碳酸钠的碳酸化反应有效温度在60-80 ℃之间，再生反应的有效温度在120-200 ℃之间，利用热重分析仪和小型固定床反应器进行了机理性探索研究，并测试了5次循环反应特性。韩国Ryu等将K_2CO_3负载于AC、ZrO_2、MgO等多种载体，研究其在固定床、鼓泡床及循环流化床内的脱碳特性[6-9]。东南大学赵传文等[10-13]将K_2CO_3负载于活性Al_2O_3，研制出一种负载型钾基吸收剂，并研究了其碳酸化/再生反应机理、循环脱碳特性及抗磨损特性。

随着碱金属基吸收剂干法脱除CO_2技术研究的不断深入，国内外学者普遍发现，钾基固体吸收剂的碳酸化反应活性和反应速率均优于钠基固体吸收剂[5-7,10]。因此，国内外学者普遍将研究的注意力集中在了前者。然而，钾资源由于比较匮乏、价格较高，限制了钾基吸收剂的大规模工业化运用；而钠基吸收剂资源丰富、价格低廉，有利于大规模工业化运用。因此，需探求有效的改性方法，提高钠基吸收剂的反应活性和反应速率。然而迄今为止，钠基固体吸收剂捕集CO_2技术尚缺乏系统全面的试验研究和机理分析，改性研究更是寥寥无几。

基金项目：高等学校博士学科点专项科研基金（No. 20130092110006）；东南大学优秀博士学位论文基金。

作者简介：董伟（1986—），男，博士研究生，主要从事CO_2减排研究。**通信作者：**陈晓平，教授，xpchen@seu.edu.cn

本文在前期研究的基础上[14]，依托自行设计搭建的CO_2吸收/解吸流化床试验装置，首先研究和分析了Na_2CO_3/Al_2O_3吸收剂的流化床反应特性；其次，将TiO_2掺杂到Na_2CO_3/Al_2O_3中，对该改性吸收剂在流化床中的碳酸化/再生反应特性进行对比研究；最后，结合XRD、SEM和氮吸附仪，详细探讨分析了两种吸收剂的微观结构和物理特性，研究了TiO_2掺杂对钠基吸收剂反应特性的影响机理。

1 试验部分

1.1 试验材料及制备

试验用分析纯Na_2CO_3试剂为上海久亿精细化学试剂有限公司生产，纯度为99.8 %。TiO_2试剂为国药集团化学试剂有限公司生产，纯度为99.8 %。γ-Al_2O_3为南化集团研究所生产，平均粒径为0.2 mm。

本文中将自行制备的Na_2CO_3/Al_2O_3吸收剂记作*Sorb 1*，掺杂了TiO_2改性的Na_2CO_3/Al_2O_3吸收剂记作*Sorb 2*。两种负载型钠基固体吸收剂均采用浸渍法制备而成，包括混合搅拌、加热烘干以及焙烧成型几大步骤组成。其中*Sorb 1*吸收剂的制备方法详见文献[14]。*Sorb 2*吸收剂的制备方法和*Sorb 1*类似：称取25 gNa_2CO_3、74 g Al_2O_3颗粒以及1 gTiO_2，将Na_2CO_3放入500 ml去离子水中，待完全溶解后，放入TiO_2，采用磁力搅拌器充分搅拌1 h后，放入Al_2O_3颗粒，搅拌10h后放入烘箱烘干。烘干后，将样品置于马弗炉内，在300 ℃焙烧，如此制得。将制备的两种吸收剂分别破碎筛分，选取粒径范围在0.18~0.315 mm、平均粒径为0.25 mm的吸收剂颗粒以备流化床试验。制得的吸收剂中各组分的质量分数含量ω采用XRF检测，结果如表1所示：

表 1 吸收剂各组分含量

Table 1 Sorbents properties

	Na_2CO_3含量/%	TiO_2含量/%	Al_2O_3含量/%
Sorb 1	24.79		75.21
Sorb 2	24.28	1.36	74.36

1.2 试验方法及手段

本研究自行设计和搭建了如图1所示的CO_2吸收/解吸流化床试验装置。该系统由三部分组成：供气系统，流化床本体和尾气处理系统。反应所需要的N_2和CO_2由钢瓶气提供，纯度不低于99.5 %，通过转子流量计控制流量。水由高精度脉冲计量泵提供，经电加热产生水蒸气，水蒸气与其他给气混合后通入流化床反应器内。流化床本体内径0.05 m、高1 m，由不锈钢制成，床体外设铸铜电加热器和保温层。由于碳酸化反应属于放热反应，在铸铜电加热器内设置水冷埋管，同时床体内布置有水冷盘管，两者可保障对碳酸化反应温度的精确控制。在流化床内以布风板为基准，向上每隔0.05 m均匀布置了4根热电偶。尾气处理系统由布袋除尘器和蛇形管冷凝器组成，冷凝后的气体通入烟气分析仪，通过检测出口气体中CO_2含量（测量范围0.01 %-40 %）考察吸收剂的脱碳效果。

试验前先将250 g吸收剂放入流化床反应器中。进行碳酸化反应时，通入的反应气氛中各气体的体积分数φ为10 % CO_2、12 % H_2O以及78 % N_2，总气量为800 l/h。整个碳酸化反应过程中将温度一直维持在60 ℃。碳酸化反应结束后，将通入的气氛切换为100 % N_2，气量仍为800 l/h进行吹扫，将床体中的CO_2全部吹出。待出口的CO_2浓度降为0后，将床体温度设为200 ℃，升温进行再生反应，待出口的CO_2浓度再次降为0后，再生反应结束。

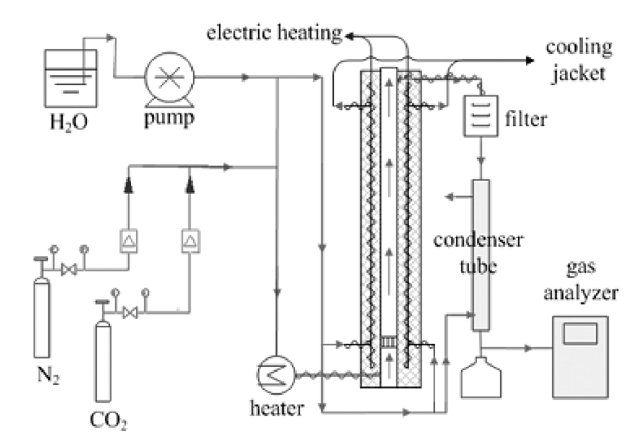


图 1 CO_2吸收/解吸流化床试验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of fluidized-bed for CO_2absorption/desorption

采用日本D/max2500VL/PC型阳极转靶X射线衍射仪进行XRD试验，采用日本 HITACHI的s-4800扫描电镜检测样品的表观形貌，采用美国Micromeritics的ASAP2020-M氮吸附仪测量样品的孔结构。

2 结果与讨论

2.1 流化床试验结果

研究发现，分析纯Na_2CO_3的比表面积和比孔容都非常小，孔隙结构差致使在热重试验中与CO_2几乎不反应[14]。将Na_2CO_3负载于活性Al_2O_3载体制成*Sorb 1*吸收剂，发现孔隙结构得到极大提高，热重试验中表现出较好的碳酸化反应特性，但反应时间仍然较长。

为探究*Sorb 1*吸收剂在流化床中的反应特性，利用CO_2吸收/解吸流化床试验装置进行碳酸化/再生反应流化床试验，试验过程中CO_2出口浓度随时间的变化曲线如图2所示。

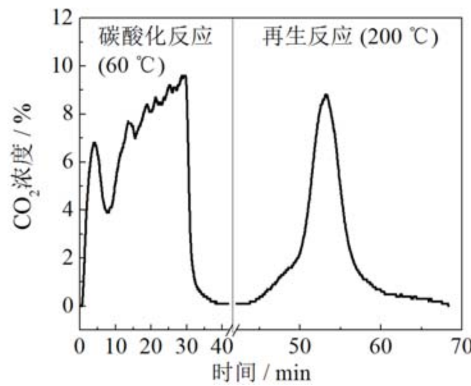


图 2 *Sorb 1*吸收剂单循环碳酸化/再生反应流化床试验结果

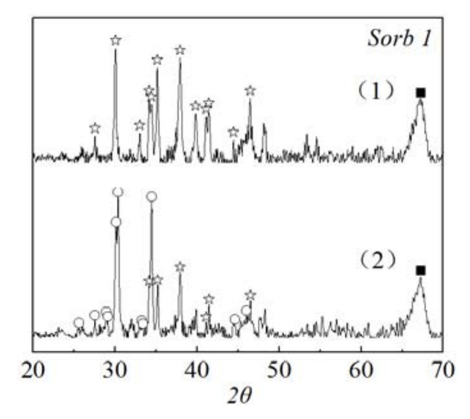
Fig. 2 A single carbonation/regeneration cycle fluidized-bed test result of *Sorb 1*

图2中，左边部分为碳酸化反应阶段，右边部分为再生反应阶段。在碳酸化反应的最初阶段，反应器出口的CO_2浓度为0，表明通入反应器的CO_2能够被吸收剂全部吸收；约0.7 min后，出口气体中CO_2浓度突破0且在4 min内迅速上升到6.8 %；约30 min后，进、出口的CO_2浓度相等，碳酸化反应结束。待吹扫完成后，升温开始再生反应，当反应器温度升到约90 ℃时，出口气体中开始检测到CO_2，表明再生反应开始，随后CO_2浓度不断上升，约10 min后，CO_2浓度达到峰值8.8 %，然后逐渐降低，又过了15 min后降为0，再生结束。

对*Sorb 2*吸收剂进行同样条件下的碳酸化/再生反应流化床试验，亦得到与图2类似的实验结果。

2.2 吸收剂的XRD测试结果

有研究表明：在某些条件下，除$NaHCO_3$外，还可能会有另一种碳酸化反应的产物$Na_5H_3(CO_3)_4$生成[4][14]。对于本文中制备的新型掺杂吸收剂，有必要对其碳酸化反应前后进行XRD检测，判定组成成分。两种吸收剂的XRD测试结果见图3。



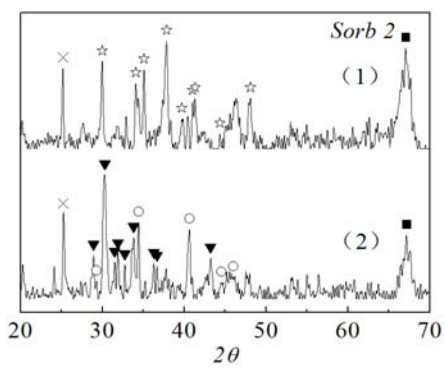


图 3 两种钠基固体吸收剂碳酸化反应前后的XRD图谱：(1) 碳酸化反应前； (2) 碳酸化反应后

Fig. 3 XRD patterns of two sorbents before/after carbonate reaction: (1)—fresh; (2)—after carbonate reaction

☆—Na_2CO_3 ■—Al_2O_3 ○—$NaHCO_3$ ×—TiO_2 ▼—$Na_5H_3(CO_3)_4$

由图可见，*Sorb 1*吸收剂反应前由Na_2CO_3和Al_2O_3组成，反应后为$NaHCO_3$和Al_2O_3，作为载体的氧化铝并未发生变化，发生的反应为Na_2CO_3转化成$NaHCO_3$，且未检测出有其他副产物生成。

对于*Sorb 2*吸收剂，反应前成分为Na_2CO_3、Al_2O_3以及掺杂的TiO_2；反应后，除了同Sorb1一样检测出$NaHCO_3$的存在，还检测到另一产物$Na_5H_3(CO_3)_4$，此外，TiO_2在反应前后的曲线中均被检测出对应的峰值，并且未检测出有其他含Ti化合物生成。上述结果表明：一方面，TiO_2本身在碳酸化反应前后性状稳定可靠；另一方面，TiO_2的掺杂促成了另一产物$Na_5H_3(CO_3)_4$的生成。对应的反应为：

$$Na_2CO_3+CO_2+H_2O \rightarrow 2\ NaHCO_3 \quad (3)$$

$$5/3\ Na_2CO_3+CO_2+H_2O \rightarrow 2/3\ Na_5H_3(CO_3)_4 \quad (4)$$

可见，反应（3）与反应（4）相互间形成竞争关系，都是按照1：1摩尔比吸收反应气氛中的CO_2和水蒸气。此外，在CO_2的吸收量相同的前提下，反应（4）的进行需要消耗更多的Na_2CO_3，增加了参加到反应中的Na_2CO_3的质量，从而增大了Na_2CO_3的转化率。

2.3 吸收剂的反应特性分析

我们通过对流化床实验中出口CO_2浓度随时间变化曲线的上/下相关面积进行数值积分，可以计算得到整个试验过程中碳酸化反应吸收的CO_2的量以及再生反应解吸的CO_2的量。我们将整个碳酸化反应吸收的CO_2总摩尔量记作n_A(mol)，碳酸化反应前10 min内吸收的CO_2摩尔量记作n_{A10}(mol)，整个再生反应总共解吸的CO_2摩尔量记作n_R(mol)。两种吸收剂相关量的对比结果如图4所示。

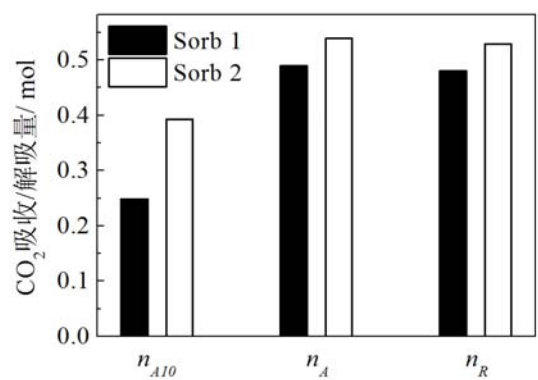


图 4 碳酸化反应吸收以及再生反应解吸的CO_2的量

Fig. 4 Amounts of CO_2 absorbed/released in carbonation/regeneration

依据碳酸化反应方程（3），以及上述得到的n_A、n_{A10}和n_R，可计算求得碳酸化反应的总转化率η_A、碳酸化反应前10 min的转化率η_{A10}、以及再生转化率η_R。计算公式如下所示：

$$\eta_A = \frac{n_A \times M_{Na_2CO_3}}{w \times \alpha} \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta_{A10} = \frac{n_{A10} \times M_{Na_2CO_3}}{w \times \alpha} \times 100\% \quad (4)$$

$$\eta_R = \frac{n_R}{n_A} \times 100\% \quad (5)$$

其中，$M_{Na_2CO_3}$为Na_2CO_3的摩尔质量，w表示反应前吸收剂的质量，α表示反应前吸收剂中Na_2CO_3的负载量。

对于*Sorb 2*吸收剂，由于同时存在反应（4）的进行，则真实转化率应大于上述各计算值。计算结果见表2。

表 2 两种吸收剂的碳酸化/再生转化率

Table 2 carbonation/regeneration conversions of two sorbents

	η_A/%	η_{A10}/%	η_R/%	碳酸化反应时间/min
Sorb 1	86.25	42.20	98.40	28.24
Sorb 2	>91.42	>66.66	98.11	20.50

由图4以及表2可知，掺杂了TiO_2的*Sorb 2*吸收剂反应耗时缩短，表现出了更高的CO_2吸收能力以及碳酸化转化率，特别是在反应的初期阶段（10 min内），吸收的CO_2的量达到0.39 mol，约是*Sorb 1*吸收剂同期CO_2吸收量的1.6倍，且这一数值占*Sorb 2*吸收剂总吸收量的73 %，而转化率较*Sorb 1*同期数据至少提高了约24.5 %。可见，TiO_2的掺杂，促进了更多的反应在前10 min内进行，提高了反应速率。另一方面，*Sorb 2*吸收剂在再生反应中，亦有较多CO_2解吸生成，这主要是因为在碳酸化反应中吸收了更多的CO_2；再生转化率与*Sorb 1*吸收剂基本一致，都高达98 %以上，表明无论是$NaHCO_3$还是$Na_5H_3(CO_3)_4$都能在给定的再生温度范围内有效分解，确保了吸收剂的充分再生，可见TiO_2的掺杂对再生反应亦无负面影响。综上可见，TiO_2可有效提高钠基固体吸收剂的碳酸化反应能力，加快了反应速率，缩短了反应时间，且改性效果在反应的前期尤为显著；不影响再生反应的进行，接近100 %的再生转化率为吸收剂的循环利用提供了有效的保障。

2.4 吸收剂的微观结构分析

如上所述，TiO_2的掺杂可有效提高Na_2CO_3/Al_2O_3吸收剂的CO_2吸收能力和碳酸化反应速率，且改性效果在反应的前期尤为显著。为了探究改性机理，对两种吸收剂进行了SEM测试，放大倍率为10000×。结果如图5所示。

可见，两种吸收剂都是疏松多孔的表面结构，孔道密集复杂，许多孔交织重叠在一起，形成一种网状结构。而*Sorb 2*吸收剂由于TiO_2的掺杂，还可以观察到一些团聚体的出现。

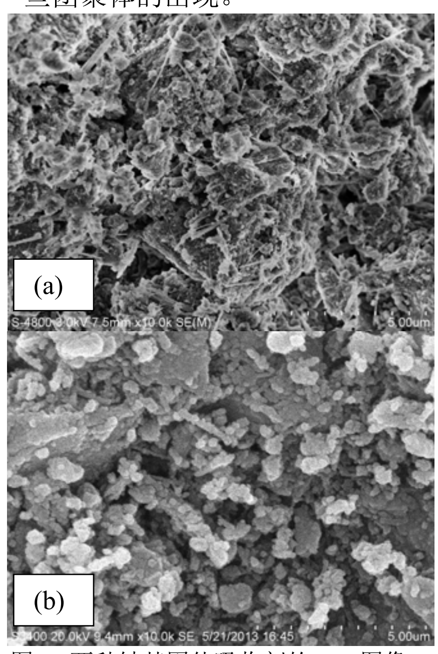


图 5 两种钠基固体吸收剂的SEM图像：

Fig. 5 SEM images of two sorbents: (a), Sorbs 1; (b), Sorbs 2.

为进一步探究两种吸收剂的微观结构，对两种吸收剂进行了氮吸附测试。采用 BET 方法计算比表面积，BJH 方法计算比孔容。结果如图 6 所示。

两种吸收剂的比表面积分别为 89.72 m^2/g 和 86.75 m^2/g，比孔容分别为 241.22 mm^3/g 和 238.98 mm^3/g，相比 Al_2O_3 载体，均有不同程度的下降，这是因为氧化铝载体的表面和孔道中填充了 Na_2CO_3 和 TiO_2 所致。此外，*Sorb 2* 吸收剂的比表面积和比孔容均比 *Sorb 1* 吸收剂稍有下降，这一方面是因为掺杂的 TiO_2 会填充载体的表面和孔道，另一方面，在维持活性成分含量不变的前提下，TiO_2 的掺杂是以载体 Al_2O_3 含量的减少为代价的，这也会导致吸收剂比表面积和比孔容的下降，这也与上节中的 SEM 图像相一致。

然而，对于气固反应而言，发达的微观孔隙结构能够为气体分子在吸收剂内的扩散和吸附提供大量的通道和适宜的场所，保证活性成分和气体的充分接触，为反应的充分进行提供有效保障。TiO_2的掺杂，会对微观结构带来不利影响，本应不利于碳酸化反应的进行，但改性后的吸收剂却表现出优异的碳酸化反应性能、更高的CO_2吸收能力和更快的反应速率，这充分说明了TiO_2对碳酸化反应有着出色的改性效果。尽管如此，我们认为，TiO_2的掺杂量仍应控制在一定的范围内，如果掺杂量过大，可能会对吸收剂的微观结构造成堵塞恶化，反而导致整体改性效果的下降。我们将在以后的研究工作中探讨这一问题。

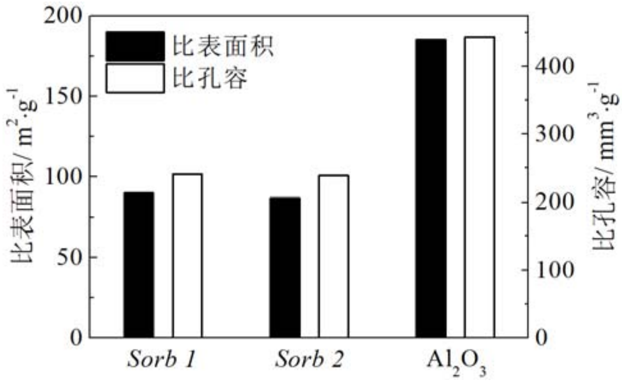


图 6 两种吸收剂和氧化铝载体的比表面积和比孔容对比
Fig. 6 Surface areas and pore volumes of two sorbents and Al_2O_3

3 结论

本文利用自行搭建的 CO_2 吸收/解吸流化床试验装置，针对 Na_2CO_3/Al_2O_3 吸收剂经 TiO_2 改性前后的碳酸化/再生反应特性进行了对比研究。研究发现：掺杂了 TiO_2 的 Na_2CO_3/Al_2O_3 吸收剂表现出更高的CO_2吸收能力、更快的反应速率和更高的转化率，缩短了碳酸化反应的时间；TiO_2的掺杂会造成另一碳酸化产物 $Na_5H_3(CO_3)_4$ 的生成，但 TiO_2 本身在反应前后性状稳定，无其他含 Ti 化合物生成；此外，掺杂的TiO_2对再生反应基本没有影响，$NaHCO_3$和 $Na_5H_3(CO_3)_4$ 均能有效分解，再生转化率仍维持在 98 %以上，再生效果好，可见 TiO_2不影响吸收剂的循环利用和解吸得到的CO_2的富集。综上所述，TiO_2是一种有效且可靠的掺杂改性剂。尽管如此，TiO_2 的掺杂会造成吸收剂比表面积和比孔容的下降，因此，TiO_2的掺杂量应控制在一定的范围内。

参考文献

[1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Climate Change 2007: Synthesis Report/OL. [May 1, 2013].http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/syr/en/contents.html.

[2] Wuebbles D J, Jain A K. Concerns about Climate Change and the Role of Fossil Fuel Use [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 71(1-3): 99–119.

[3] Wall T F. Combustion Processes for Carbon Capture [J]. Proceedings of the Combustion Institute. 2007, 31(1): 31-47.

[4] Liang Y. Carbon Dioxide Capture From Flue Gas Using Regenerable Sodium-based Sorbents [D]. Louisiana State: Louisiana State University, 2003.

[5] Liang Y, Harrison D P, Gupta R P, et al. Carbon Dioxide Capture Using Dry Sodium-based Sorbents [J]. Energy & Fuels, 2004, 18 (2): 569-575.

[6] Lee S C, Kim J C. Dry Potassium-based Sorbents for CO_2 Capture [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2007, 11 (4): 171-185.

[7] Lee S C, Choi B Y, Lee T J, et al. CO_2 Absorption and Regeneration of Alkali Metal-based Solid Sorbents [J]. Catalysis Today, 2006, 111 (3-4): 385-390.

[8] Seo Y, Jo S H, Ryu C K, et al. Effect of Reaction Temperature on CO_2 Capture Using Potassium-based Solid Sorbent in Bubbling Fluidized-bed Reactor [J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 135 (6), 473-477.

[9] Lee S C, Chae H J, Lee S J, et al. Development of Regenerable MgO-based Sorbent Promoted with K_2CO_3 for CO_2 Capture at Low Temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (8): 2736-3741.

[10] Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. K_2CO_3/Al_2O_3 for Capturing CO_2 in Flue Gas from Power Plants. Part 1: Carbonation Behaviors of K_2CO_3/Al_2O_3 [J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (2): 1401-1405.

[11] Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. K_2CO_3/Al_2O_3 for Capturing CO_2 in Flue Gas from Power Plants. Part 3: CO_2 Capture Behaviors of K_2CO_3/Al_2O_3 in a Bubbling Fluidized Bed Reactor [J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (5): 3062-3068.

[12] Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui. Multiple Cycles Behaviour of K_2CO_3/Al_2O_3 for CO_2 Capture in a Fluidized-bed Reactor [J]. Energy & Fuels, 2010, 24 (2): 1009-1012.

[13] Zhao Chuanwen, Chen Xiaoping, Zhao Changsui, et al. Carbonation and Hydration Characteristics of Dry Potassium-based Sorbents for CO_2 Capture [J]. Energy & Fuels, 2009, 23 (3): 1766-1769.

[14] Dong Wei, Chen Xiaoping, Wu Ye, et al. Carbonation Characteristics of Dry Sodium-based Sorbents for CO_2 Capture [J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (9): 6040-6046.

第一作者：董伟，江苏省南京市玄武区四牌楼2号能源与环境学院，13770869403，zeusdw2005@sina.com.